

24. 3. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

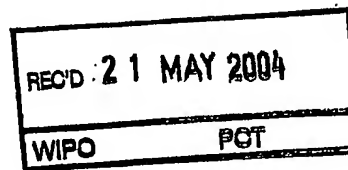
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月24日

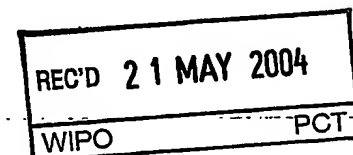
出願番号  
Application Number: 特願2003-080977  
[ST. 10/C]: [JP 2003-080977]

出願人  
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

BEST AVAILABLE COPY



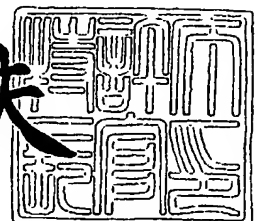
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2004年 4月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 021002  
【提出日】 平成15年 3月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02B 5/20  
G03F 7/00  
G02F 1/00  
G09F 9/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 林 慎二

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 瀬賀 俊介

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100104499

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5524-2323

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101203

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 昭彦

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131935

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105701

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、液晶パネル用基板、及び、液晶パネル

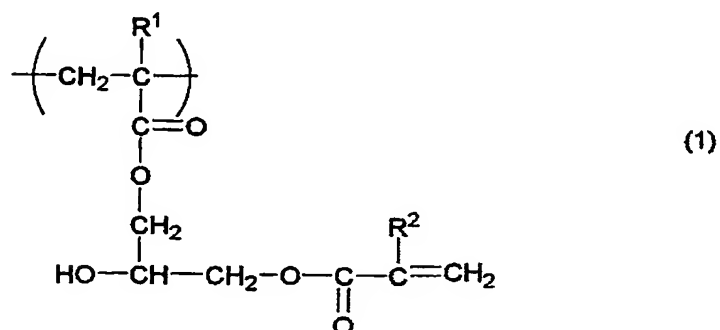
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体 (a) と、3 級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) と、1 つ以上の酸性官能基と 3 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (c) を含有する、硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記共重合体 (a) の前記光硬化性官能基を備えた構成単位が、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する、請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

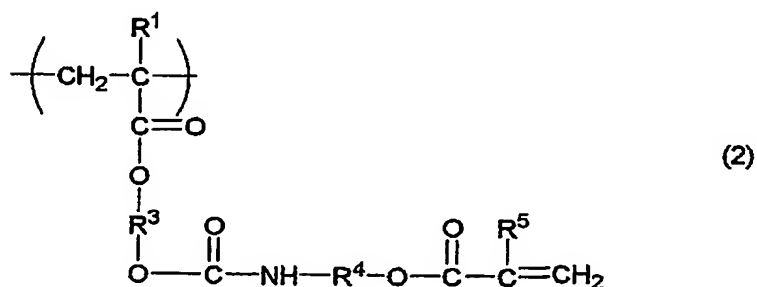
【請求項 3】 前記共重合体 (a) は、前記光硬化性官能基を備えた構成単位として、下記式 (1) で表される構成単位及び／又は下記式 (2) で表される構成単位を含む、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R<sup>1</sup> は水素または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示し、R<sup>2</sup> は水素原子又はメチル基である。)

【化 2】



(式中、 $R^1$  は上記と同じであり、 $R^3$  は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、 $R^4$  はアルキレン基である。 $R^5$  は水素原子又はメチル基である。)

【請求項 4】 前記共重合体 (a) の分子量が 3,000 ~ 1,000,000 である、請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 更に、2 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (d) を含有する、請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 固形分で、前記共重合体 (a) と、前記光硬化性化合物 (c) と前記光硬化性化合物 (d) の和の重量比 ( $(a) / \{ (c) + (d) \}$ ) が 1.5 以下である、請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 固形分で、前記光重合開始剤 (b) を 10 重量%以上含有する、請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】 液晶パネル用基板の製造に用いられる前記請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】 透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよい液晶パネル用基板であって、前記保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、前記請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、液晶パネル用基板。

【請求項 10】 表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板及び前記液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記請求項 9 に記載の液晶パネル用基板であることを特徴とする、液晶パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、露光感度が高く現像性が良好な硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ない液晶パネル用基板、及び、当該液晶

パネル用基板を用いた表示品質に優れた液晶パネルに関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入して薄い液晶層を形成し、液晶駆動側基板により液晶層内の液晶配列を電氣的に制御して表示側基板の透過光又は反射光の量を選択的に変化させることによって表示を行う。

## 【0003】

液晶パネルには、スタティック駆動方式、単純マトリックス方式、アクティブマトリックス方式など種々の駆動方式があるが、近年、パーソナルコンピュータや携帯情報端末などのフラットディスプレイとして、アクティブマトリックス方式又は単純マトリックス方式の液晶パネルを用いたカラー液晶表示装置が急速に普及してきている。

## 【0004】

図1は、アクティブマトリックス方式の液晶パネルの一構成例である。液晶パネル101は、表示側基板であるカラーフィルター1と液晶駆動側基板であるTFTアレイ基板2とを対向させて1～10 $\mu$ m程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色）を所定順序に配列した着色層7又は最近ではホログラムを利用した着色層と、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。一方、TFTアレイ基板2は、透明基板上にTFT素子を配列し、透明電極膜を設けた構造をとっている（図示せず）。また、カラーフィルター1及びこれと対向するTFTアレイ基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとしてガラス、アルミナ又はプラスチック等からなる一定サイズの球状又は棒状粒子11が分散されている。そして、各色に着色された画

素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

#### 【0005】

カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内でのギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわれると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来たすと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求められる。

#### 【0006】

スペーサーとして図1に示したような微粒子11を分散させる場合には、当該微粒子11は、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。微粒子11が表示領域すなわち着色層に配置された場合、微粒子11の部分をバックライトの光が透過し、また、微粒子11周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、微粒子11を分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重なり合う領域（非表示領域）に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成することが行われるようになってきた。

#### 【0007】

前記の着色層7、保護膜8及び柱状スペーサー12は、樹脂を用いて形成することができる。着色層7は、各色の画素ごとに所定のパターンに形成する必要がある。保護膜8は、シール部の密着性や密閉性を考慮すると、透明基板上の着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スペーサー12は、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。

#### 【0008】

また近年、液晶表示装置の大面積化が進み、広い基板の全域に渡ってセルギャ

ップを均一に維持する必要性が大きくなってきた。基板面積が大きくなると比較的小さな外力でも基板が歪むようになるので、かかる歪みによるギャップのばらつきを阻止する必要性も生じてきた。さらに近年、表示応答性を向上させるために液晶層の厚さ、すなわちセルギャップが狭くなってきているので、狭いギャップを正確に維持する必要性も生じてきた。

#### 【0009】

このように、液晶表示装置における近年の表示面積の拡大化及びセルギャップの狭小化に伴い、セルギャップの均一性が僅かに損われるだけでも表示性能に大きく影響し、表示ムラ等の表示品位が低下し易くなってきている。従って、セルギャップに対する正確さと均一性の要求は益々厳しくなりつつある。そのため、柱状スペーサーによってセルギャップを精度良く、正確に、且つ均一に形成し、維持する必要性が益々高くなっている。

#### 【0010】

着色層、保護膜及び柱状スペーサー等のカラーフィルターの細部は、光硬化性樹脂の塗膜を基材上に形成し、硬化させたい領域を選択的に露光した後にアルカリ現像することによって形成できる。

#### 【0011】

アルカリ現像可能な光硬化性樹脂としては、アルカリ可溶性バインダーに、多官能のアクリルモノマーと光重合開始剤を配合した組成物を用いることができる。

#### 【0012】

3級アミン構造を分子内に有する重合開始剤は、3級アミン構造の部分が酸素クエンチャーとして機能し、酸素により失活しにくいため、重合開始剤として非常に有効であるが、感度を向上させる目的でこれを増量しすぎると、組成物中のアルカリ可溶性バインダーや多官能モノマーの量が相対的に少なくなるために、硬化後の硬度、強度等の硬化性や、現像速度、製版性（パターン精度）、残渣等のアルカリ現像性が悪くなる。

#### 【0013】

特許文献1には、アルカリ可溶性のカルボキシル基とラジカル重合性の（メタ



）アクリロイル基をもち、それ自体が光硬化性を持つアルカリ可溶性バインダーとして好適な共重合体が記載されている。しかしながら、この共重合体に 3 級アミン構造を分子内に有する重合開始剤を多量に混合すると、上記の問題に加えて、3 級アミン構造が共重合体のカルボキシル基に配位し、共重合体の酸性度が低下するため、カルボキシル基と（メタ）アクリロイル基をもつ共重合体の優れたアルカリ現像性が、十分に活かされないという問題がある。3 級アミン構造を有する重合開始剤の増量を見込んで、共重合体自体のアルカリ現像性を補うことも考えられるが、共重合体に導入するカルボキシル基の量を増やすと、バインダーの溶剤溶解性が低下するという問題がある。

#### 【0014】

一方、特許文献 2 には、樹脂、モノマー、光重合開始剤、溶剤を主成分とする感光性組成物において、該モノマーとしてカルボキシル基を持つ特定構造の多官能アクリルモノマー及びカルボキシル基を持たない特定構造の多官能アクリルモノマーを含有することを特徴とする柱状スペーサー用感光性組成物が記載されている。

#### 【0015】

しかしながら、特許文献 2 に記載された感光性組成物も、感度とアルカリ現像性が充分とはいえない。

#### 【0016】

##### 【特許文献 1】

特開 2000-105456 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2001-91954 号公報

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成し得る硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ない液晶パネル用基板、及び、当該液晶パネル用基板を用いた表示品質に優

れた液晶パネルを提供することにある。

#### 【0018】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明において提供される硬化性樹脂組成物は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）（以下、酸性多官能光硬化性化合物（c）という）を含有する。

#### 【0019】

上記共重合体（a）は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するため、アルカリ可溶性及び架橋密度の両方を高める役割を有するが、共重合体（a）の分子内に導入できる酸性官能基と光硬化性官能基の量には限界がある。また、組成物中に共重合体（a）を増量しすぎると、組成物の粘度が上昇するという問題がある。

#### 【0020】

これに対し本発明においては、上記共重合体（a）に酸性多官能光硬化性化合物（c）を加えるので、感度を向上させるために3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）を増量しても、組成物中に酸性官能基と光硬化性官能基が多量に存在し、組成物中の粘度も過度に上昇しない。また、組成物中の酸性官能基が多量であるから、3級アミン構造によるアルカリ現像性に対する悪影響も組成物全体からみれば小さくなる。従って、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

#### 【0021】

前記共重合体（a）の前記光硬化性官能基を備えた構成単位は、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有することが、感度の向上及び硬化膜の物性向上の点から好ましい。

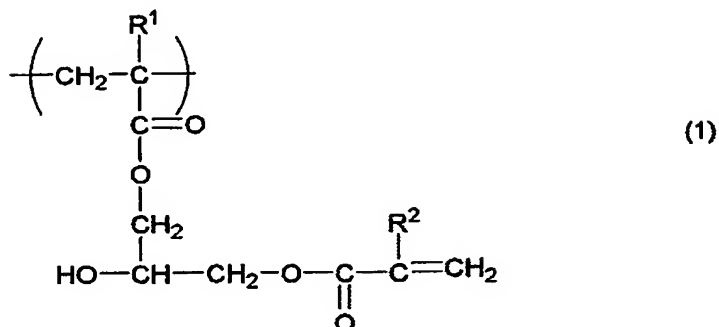
#### 【0022】

また、1つの態様において、前記共重合体（a）は、前記光硬化性官能基を備えた構成単位として、下記式（1）で表される構成単位及び／又は下記式（2）

で表される構成単位を含んでいるものを用いることができる。

【0023】

【化3】

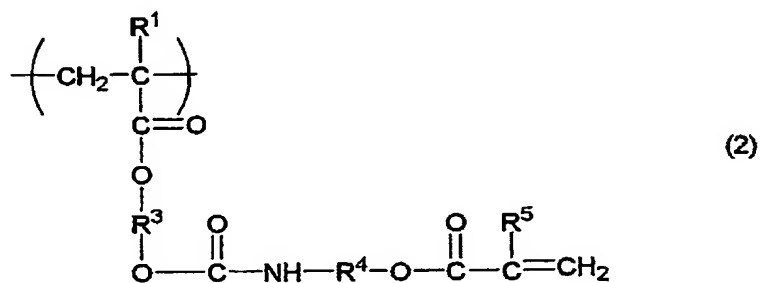


【0024】

(式中、 $\text{R}^1$  は水素または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^2$  は水素原子又はメチル基である。)

【0025】

【化4】



【0026】

(式中、 $\text{R}^1$  は上記と同じであり、 $\text{R}^3$  は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、 $\text{R}^4$  はアルキレン基である。 $\text{R}^5$  は水素原子又はメチル基である。)

また、前記共重合体 (a) の分子量は 3,000 ～ 1,000,000 であることが適切な塗布粘度及び十分な製版性となる点から好ましい。

【0027】

また、更に、2 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (d) を含有するものを用いることができる。

【0028】

また、固形分で、前記共重合体 (a) と、前記酸性多官能光硬化性化合物 (c) と前記光硬化性化合物 (d) の和の重量比 ( $(a) / \{(c) + (d)\}$ ) は、1.5 以下であることが、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となる点から好ましい。

#### 【0029】

また、硬化性樹脂組成物中には、感度を十分に挙げるために、固形分で、前記光重合開始剤 (b) を 10 重量%以上含有することが好ましい。

#### 【0030】

本発明の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板の製造に用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた現像性により正確で寸法安定性に優れた柱状スペーサー及び平坦性の高い保護膜を形成することができる。

#### 【0031】

本発明において提供される液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、本発明に係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

#### 【0032】

本発明の液晶パネル用基板は、上記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて保護膜又はスペーサーを形成するので、平坦性の高い保護膜又は正確でパターンエッジ形状が良好な凸状スペーサーを有し、液晶パネルを組み立てたときに表示ムラを生じさせ難い。

#### 【0033】

また、本発明に係る液晶パネルは、カラーフィルター等の表示側基板及び TFT アレイ基板等の液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基板により構成されているので、セル圧着時及びその後の取り扱い時に

においてセルギャップを正確且つ均一に維持することができる。

#### 【0034】

従って、本発明に係る液晶パネルは、表示ムラを生じさせにくく、画像品質に優れている。

#### 【0035】

##### 【発明の実施の形態】

以下において本発明を詳しく説明する。なお、本発明において（メタ）アクリルとはアクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート又はメタクリレートのいずれかであることを意味し、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

#### 【0036】

本発明により提供される硬化性樹脂組成物は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）を含有するものである。

#### 【0037】

上記共重合体（a）は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するため、アルカリ可溶性及び架橋密度の両方を高める役割を有するが、共重合体（a）の分子内に導入できる酸性官能基と光硬化性官能基の量には限界がある。また、組成物中に共重合体（a）を増量しすぎると、組成物の粘度が上昇するという問題がある。

#### 【0038】

本発明においては、この共重合体（a）に、酸性多官能光硬化性化合物（c）を加えることによって、組成物中の酸性官能基と光硬化性官能基の量を非常に大きくすることができるので、アルカリ可溶性と架橋密度を大幅に向上させることができる。

#### 【0039】

さらに、本発明においては組成物の感度を向上させるために3級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) を増量しても、上記酸性多官能光硬化性化合物 (c) の添加によって、組成物中には酸性官能基と光硬化性官能基が多量に存在し、組成物中の酸性官能基が多量であるから3級アミン構造によるアルカリ現像性に対する悪影響も組成物全体からみれば小さくなるので、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

#### 【0040】

従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成することができ、残渣が少ない上、パターン形成の所用時間を短縮化し、カラーフィルター製造ラインの製造速度を向上させることが可能である。

#### 【0041】

(共重合体 (a))

本発明においては、バインダー成分として、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体 (a) を用いる。

#### 【0042】

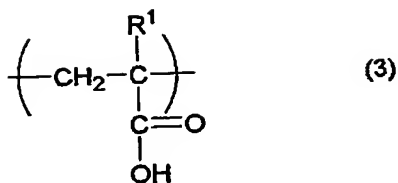
酸性官能基を備えた構成単位 (酸性官能基含有単位) は、アルカリ可溶性に寄与する成分であり、その含有割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位を共重合体 (a) の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合と酸性官能基を有する化合物を使用することができる。酸性官能基は、アルカリ現像が可能 ... .. なものであればよく、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、アルカリ現像性及び樹脂組成物の取り扱い性の点からカルボキシル基が好ましい。

#### 【0043】

酸性官能基を有する構成単位としては、下記式 (3) で表される構成単位が好ましい。

#### 【0044】

## 【化5】



## 【0045】

(式中、R<sup>1</sup>は水素または炭素数1～5のアルキル基を示す。)

式(3)及び後述する他の式に含まれるR<sup>1</sup>は、水素、または炭素数1～5のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。式(3)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。

## 【0046】

光硬化性官能基を備えた構成単位(光硬化性官能基含有単位)は、樹脂の光硬化性に寄与する成分であり、その含有割合は要求される光硬化性の程度により調整される。

## 【0047】

光硬化性官能基としては、3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)により光硬化反応が開始又は促進される官能基を利用することができる。具体的には、光ラジカル重合、光ラジカル二量化等の光ラジカル反応により硬化する官能基が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する(メタ)アクリル基等の光ラジカル重合性官能基が特に好ましい。

## 【0048】

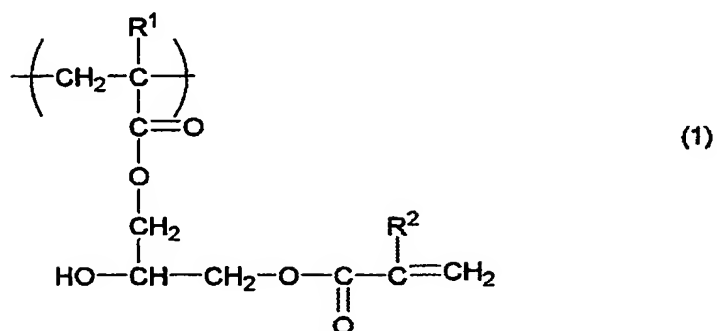
光硬化性官能基を有するモノマーを用いて共重合体(a)を合成すると副反応が生じやすいので、光硬化性官能基は、共重合体(a)の主鎖連結を形成した後で、適切な官能基を介して導入するのが好ましい。

## 【0049】

光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を備えた構成単位（エチレン性不飽和結合含有単位）としては、下記式（1）で表されるものが好ましい。

【0050】

【化6】



【0051】

（式中、 $\text{R}^1$  は水素または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 $\text{R}^2$  は水素原子又はメチル基を示す。）

式（1）の構成単位を共重合体（a）に導入するためには、先ず、少なくとも単量体として（メタ）アクリル酸を含有して重合して共重合体（a）の主鎖部分を形成した後、前記（メタ）アクリル酸由来のカルボキシル基にグルシジル（メタ）アクリレートとを反応させればよい。ただし、（メタ）アクリル酸由来のカルボキシル基が少なくなりすぎるとアルカリ可溶性が不足するので、グルシジル（メタ）アクリレートの量を適切に調節する必要がある。

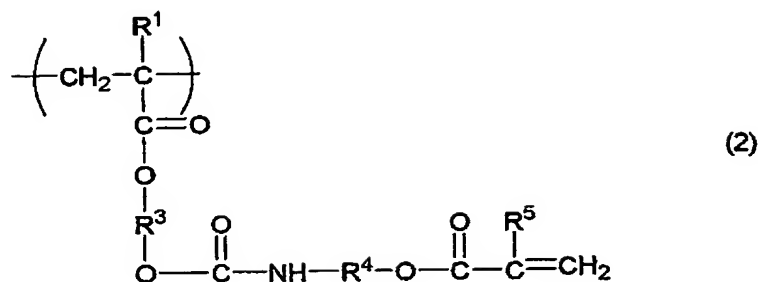
【0052】

また、エチレン性不飽和結合含有単位としては、下記式（2）で表される構成単位も好ましいものの一つである。

【0053】



## 【化7】



## 【0054】

(式中、R<sup>1</sup>は上記と同じであり、R<sup>3</sup>は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、R<sup>4</sup>はアルキレン基である。R<sup>5</sup>は水素原子又はメチル基である。)

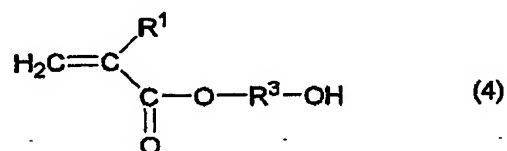
式(2)に含まれるR<sup>3</sup>(炭素数2乃至4のアルキレン基)は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等であり、R<sup>4</sup>(アルキレン基)は、好ましくは炭素数2乃至6のアルキレン基である。

## 【0055】

式(2)の構成単位を共重合体(a)に導入するためには、先ず、他のモノマーと共に下記式(4)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合して共重合体の主鎖部分を形成する。

## 【0056】

## 【化8】



## 【0057】

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は式(2)と同じである。)

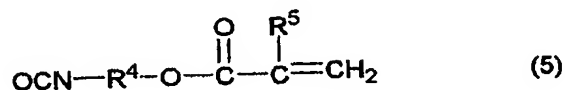
式(4)のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。

## 【0058】

その後、前記ヒドロキシアシルキル（メタ）アクリレート由来の水酸基に下記式（5）で表されるイソシアネート化合物を反応させればよい。

【0059】

【化9】



【0060】

（式中、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は式（2）と同じである。）

式（5）の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでは、（メタ）アクリロイル基が炭素数2～6のアルキレン基を介してイソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工（株）製「カレンズMOI」等の商品名で市販されている。

【0061】

少なくとも酸性官能基を有する構成単位と式（4）のような水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する共重合体（a）にイソシアネート化合物を反応させて得られた重合体を溶剤に溶解又は分散させると、分子量の増大と粘度の上昇を招く場合が多い。従って、イソシアネート化合物を反応させることにより、共重合体（a）に光硬化性官能基を導入する場合には、その後、共重合体（a）をアルコールで処理することにより、共重合体（a）の前記酸性官能基の少なくとも一部に、アルコールをエステル結合させることが、分子量の増大と粘度の上昇を防ぐ点から好ましい。

【0062】

共重合体（a）をアルコールで処理するには、当該共重合体（a）を溶剤に溶解または分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、共重合体（a）の各単量体をMBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ）等の合成溶剤中で重合させて、得られた共重合体（a）の溶液に光硬化性

基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、その反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加しても室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入してもよい。

### 【0063】

増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のものの方が取り扱いやすい。例えば、炭素数1~20程度のものでN、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルビトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ペンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

### 【0064】

また、共重合体（a）の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に蒸発させる場合には、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差が無いのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが

好ましい。この観点から、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75℃以内のものが好ましく、40℃以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90〔n-BuOAc=100〕であることが好ましく、30〔n-BuOAc=100〕であることが特に好ましい。アルコールの沸点と蒸発速度が共に上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度（単位：〔n-BuOAc=100〕）は、25℃における酢酸ノルマルブチル（n-BuOAc）の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

#### 【0065】

増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、共重合体（a）に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、共重合体（a）の10～120重量％程度の量とする。

#### 【0066】

共重合体（a）の溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を十分に減らし、アルコール処理共重合体（a）を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30～170℃の温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。ここで、例えば、90℃での熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

#### 【0067】

上記共重合体（a）は、さらにアルコール性水酸基を備えた構成単位（アルコール性水酸基含有単位）を含んでいてもよい。アルコール性水酸基は硬化性樹脂の現像性を調整する成分である。

#### 【0068】

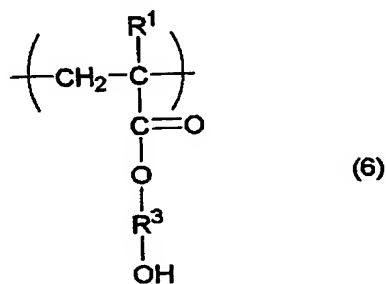
アルコール性水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合とアルコール性水酸基を有する化合物を使用することができる。

【0069】

アルコール性水酸基含有単位としては、下記式(6)で表される構成単位が好ましい。

【0070】

【化10】



【0071】

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は上記と同じである。)

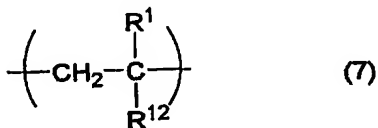
式(6)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、前記式(4)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを用いることができる。上述したように、式(4)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、式(5)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに代表されるエチレン性不飽和結合含有イソシアネート化合物と反応させてエチレン性不飽和結合を導入するためにも用いられる。

【0072】

上記共重合体は、さらに芳香族炭素環を備えた構成単位(芳香族炭素環含有単位)を含んでいてもよい。芳香族炭素環含有単位は、硬化性樹脂組成物に塗膜性を付与する成分である。芳香族炭素環含有単位としては、下記式(7)で表されるものが好ましい。

【0073】

【化11】



【0074】

(式中、 $R^1$ は上記と同じであり、 $R^{12}$ は芳香族炭素環を示す。)

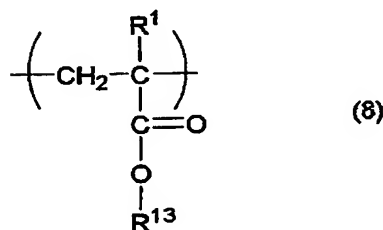
式(7)中に含まれる $R^{12}$ (芳香族炭素環)は、例えば、フェニル基、ナフチル基等である。式(7)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸機等で置換されていてもよい。

#### 【0075】

上記共重合体は、さらにエステル基を備えた構成単位(エステル基含有単位)を含んでいてもよい。エステル基含有単位は、硬化性樹脂のアルカリ可溶性を抑制する成分である。エステル基含有単位としては、下記式(8)で表されるものが好ましい。

#### 【0076】

##### 【化12】



#### 【0077】

(式中、 $R^1$ は上記と同じであり、 $R^{13}$ はアルキル基またはアラルキル基を示す。)

式(8)中に含まれる $R^{13}$ (アルキル基またはアラルキル基)は、例えば、炭素数1乃至12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基である。式(8)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、

イソボニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類が例示される。

#### 【0078】

各構成単位を共重合体（a）の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0079】

本発明において、共重合体（a）の分子構造を構成する各構成単位の含有割合は適宜調節される。通常、各構成単位の含有割合を、主鎖を形成するための単量体と、例えばイソシアネート化合物のような光硬化性官能基含有化合物の総使用量（総仕込み量）を全量とした時の仕込み量の割合で表すと、次のようになる。

#### 【0080】

先ず、酸性官能基含有単位は、少なすぎる場合にはアルカリ可溶性が不十分となり、多すぎる場合には溶剤溶解性が低下するため、その含有割合は、要求されるアルカリ可溶性と溶剤溶解性の程度に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～55モル%、好ましくは10モル%～30モル%とされる。

#### 【0081】

また、光硬化性官能基含有単位は、少なすぎる場合には硬化性が不十分となり、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する構成単位が多すぎる場合には基板密着性が低下するという問題がある。そのため、光硬化性官能基含有単位の含有割合は、要求される光硬化性の程度（感度）に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～95モル%、好ましくは14モル%～50モル%とされる。

#### 【0082】

芳香族炭素環含有単位の含有割合は、塗膜性を調節するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

#### 【0083】

エステル基含有単位の含有割合は、アルカリ現像性を必要に応じて抑制するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

#### 【0084】

共重合体(a)に導入される酸性官能基と光硬化性官能基の量は、上記共重合割合の範囲に制約されるために限界があるが、本発明においては、酸性多官能光硬化性化合物(c)を加えることによって、硬化性組成物中の酸性官能基と光硬化性官能基の量を非常に大きくすることができる。

#### 【0085】

前記の共重合体(a)は、公知の方法に準じて合成することができ、例えば、特許文献1に記載の手順及び条件に順じ、先ず、酸性官能基を備えた式(3)のような構成単位と、光硬化性官能基を有するペンダント構造を後から導入できる官能基を有する構成単位からなり、さらに必要に応じて、アルコール性水酸基を備えた式(6)のような構成単位、芳香族炭素環を備えた式(7)のような構成単位、エステル基を備えた式(8)のような構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体(原料重合体)を製造し、それから当該原料重合体にエチレン性不飽和結合のような光硬化性官能基と共に何らかの別の官能基を有する化合物を反応させて、光硬化性官能基のペンダント構造を導入すればよい。

#### 【0086】

共重合体(a)は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。

#### 【0087】

共重合体(a)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「Mw」という。)が3,000～1,000,000、好ましくは5,000～1000,000、さらに好ましくは5,000～100,000の範囲に調節するのが好ましい。重量平均分子量が3,000より小さいとアルカリ可溶性が高すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンを作



製できる場合でも最終的な膜厚が減る（膜減り）等の問題がある。一方、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、レジスト化した時の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

#### 【0088】

共重合体（a）の酸価は5mg KOH/g～400mg KOH/g、好ましくは、10mg KOH/g～200mg KOH/gとするのが好ましい。酸価はアルカリ可溶性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪い、或いは、基板及びカラーフィルター樹脂上への密着性が乏しい等の問題がある。一方、酸価が高すぎるとアルカリ可溶性が大きすぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくい等の問題がある。

#### 【0089】

本発明において硬化性樹脂組成物には、共重合体（a）を固形分比（すなわち総固形分を基準とした時の割合）で、通常3～60重量%、好ましくは5～40重量%含有させることが好ましい。ここで総固形分とは、溶剤以外の全ての成分の合計量であり、液状のモノマー成分も含まれる。

#### 【0090】

共重合体（a）の含有量が60重量%を超えると、塗工液の粘度が高くなりすぎて塗布性に悪くなり、特にスパーサーを形成する場合には、セル組み時のギャップムラの原因となる。一方、共重合体（a）の含有量が3重量%未満では、塗工液の粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分となり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

#### 【0091】

##### （光重合開始剤（b））

本発明の硬化性樹脂組成物は、必須成分として3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）を含有する。光重合開始剤（b）は、分子内に酸素クエンチャーである3級アミン構造を有するため、開始剤から発生したラジカルが酸素により失活し難く、硬化性樹脂組成物の感度を向上させるためには適切な重合開始剤である。

## 【0092】

3級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メチル-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジプロピルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジイソプロピルアミノ)ベンゾフェノン、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'

ーテトラキス (4-メトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-  
ビス (2-エチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-エトキシ  
カルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (2-エチルフェニル)  
-4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) ビイ  
ミダゾール、2, 2'-ビス (2-フェニルフェニル) -4, 4', 5, 5'-  
テトラキス (4-メトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビ  
ス (2-フェニルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-エトキシ  
カルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (2-フェニルフェニル  
) -4, 4', 5, 5'-テトラキス (4-フェノキシカルボニルフェニル) ビ  
イミダゾール、2, 2'-ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-  
テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジクロロフェニル)  
-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2,  
4, 6-トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダ  
ゾール、2, 2'-ビス (2-プロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ  
フェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジプロモフェニル) -4,  
4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6  
-トリプロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール  
、2, 2'-ビス (2-シアノフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニ  
ルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジシアノフェニル) -4, 4',  
5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリ  
シアノフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,  
2'-ビス (2-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイ  
ミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -4, 4', 5, 5'  
'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリメチル  
フェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-  
ビス (2-エチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾ  
ール、2, 2'-ビス (2, 4-ジエチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テ  
トラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (2, 4, 6-トリエチルフェニ  
ル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (

2-フェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジフェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリフェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミンが挙げられ、溶剤溶解性、製版性の点から2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メチル-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノンを用いることが好ましい。

#### 【0093】

市販品としては、例えば、イルガキュア907、イルガキュア369(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、ハイキュアABP(川口薬品製)、ビイミダゾール(黒金化成製)などが挙げられる。

#### 【0094】

重合開始剤(b)としては、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

#### 【0095】

重合開始剤(b)は、硬化性樹脂組成物中に通常、固形分比で、5~25重量%の範囲で配合するが、感度を十分に上げるためには10重量%以上、更に13重量%以上、特に20重量%以上とすることが好ましい。本発明においては、後述する酸性多官能光硬化性化合物(c)を含有するため、硬化性樹脂組成物の架橋密度及びアルカリ可溶性を悪化させることなく、重合開始剤(b)を10重量%以上に増量し感度を上げることが可能であり、優れた硬化性とアルカリ現像性が得られる。

#### 【0096】

なお、硬化性樹脂組成物を調製するにあたって、光重合開始剤 (b) は、前記重合体 (a) に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に硬化性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

#### 【0097】

(酸性多官能光硬化性化合物 (c))

本発明の硬化性樹脂組成物は、必須成分として1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (c) (酸性多官能光硬化性化合物 (c)) を含有する。

#### 【0098】

酸性多官能光硬化性化合物 (c) は、1分子内に1つ以上の酸性基と3つ以上の光硬化性官能基を有し、分子サイズが比較的小さい化合物である。当該化合物 (c) のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常3,000未満である。

#### 【0099】

光硬化性組成物のアルカリ可溶性と架橋密度を高める目的で、酸性官能基と光硬化性官能基をもつ共重合体 (a) を増量しすぎると、粘度が上昇して塗布性が悪くなる。また、共重合体 (a) に、酸性官能基をもたない光硬化性モノマーを多量に加えると、架橋密度が向上するが、アルカリ可溶性が落ちてしまうので、良好な現像性が得られ難くなる。

#### 【0100】

これに対し、酸性多官能光硬化性化合物 (c) は、アルカリ可溶性に寄与する酸性官能基、及び、硬化性樹脂組成物の架橋密度を向上させる3つ以上の光硬化性官能基の両方を分子内に有し、しかも、分子量が比較的小さい。そのため、組成物中に酸性官能基と光硬化性官能基をもつ共重合体 (a) と共に酸性多官能光硬化性化合物 (c) を配合することによって、組成物の粘度を上げずに、アルカリ可溶性と架橋密度を高めることができ、良好な塗布性、硬化性、及び、アルカリ現像性が得られる。

#### 【0101】

当該酸性多官能光硬化性化合物 (c) を含有する硬化性樹脂組成物を用いる場合には、保護膜の平坦性が向上し、特に柱状スペーサーを形成する場合には、当

該柱状スパーサーのパターンエッジ形状の精度が向上してエッジ形状が良好となり、また柱状スパーサーの上面面積 (S2) と下面面積 (S1) との比 ( $S2/S1$ ) が 1 以下で且つ 0.4 以上、更に好ましくは 1 以下で且つ 0.5 以上の良好な順テーパ形状を形成することができる。

#### 【0102】

酸性多官能光硬化性化合物 (c) の酸性官能基及び光硬化性官能基としては、共重合体 (a) の酸性官能基及び光硬化性官能基と同様でよい。

#### 【0103】

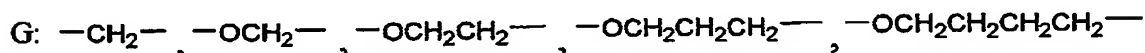
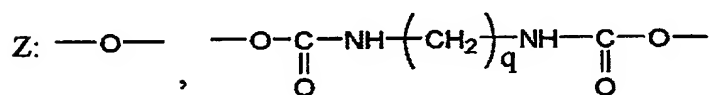
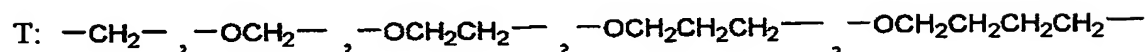
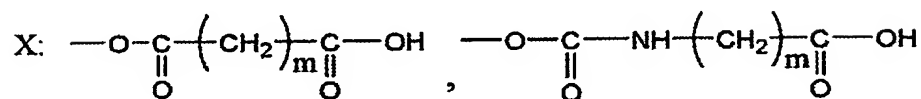
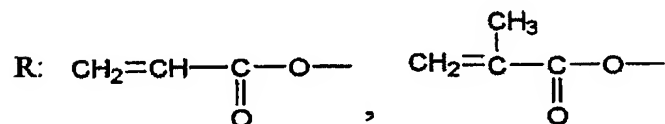
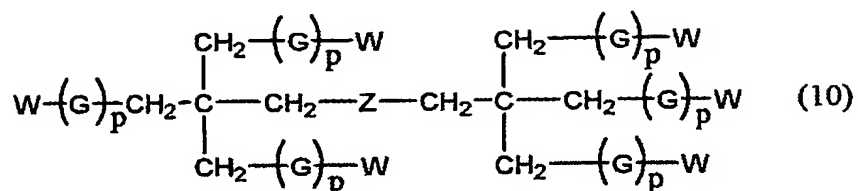
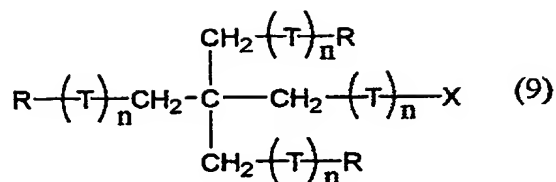
上記したような酸性多官能光硬化性化合物 (c) としては、(1) 水酸基含有多官能光硬化性化合物を二塩基酸無水物で変性することによりカルボキシル基を導入した多官能光硬化性化合物、或いは、(2) 芳香族多官能光硬化性化合物を濃硫酸や発煙硫酸で変性することによりスルホン酸基を導入した多官能光硬化性化合物等を用いることができる。

#### 【0104】

酸性多官能光硬化性化合物 (c) としては、下記一般式 (9)、(10) で表されるものが好ましい。なお、一般式 (9)、(10) において、T 又は G がオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端が R、X 及び W に結合する。

#### 【0105】

## 【化 13】



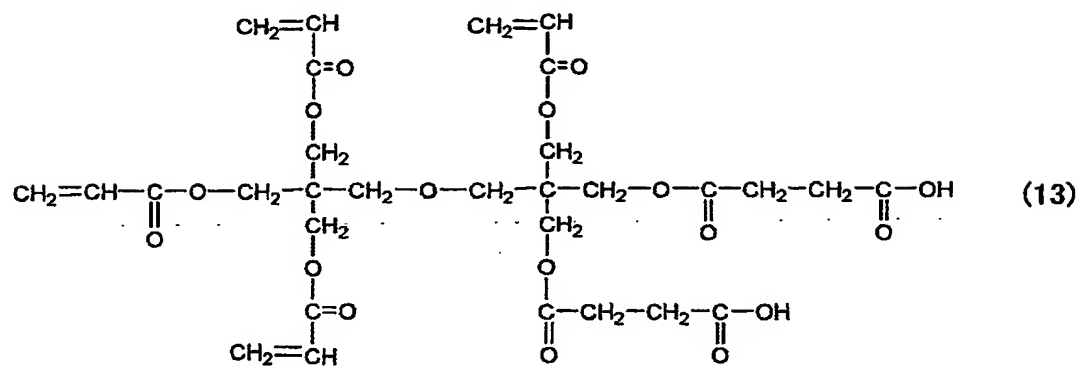
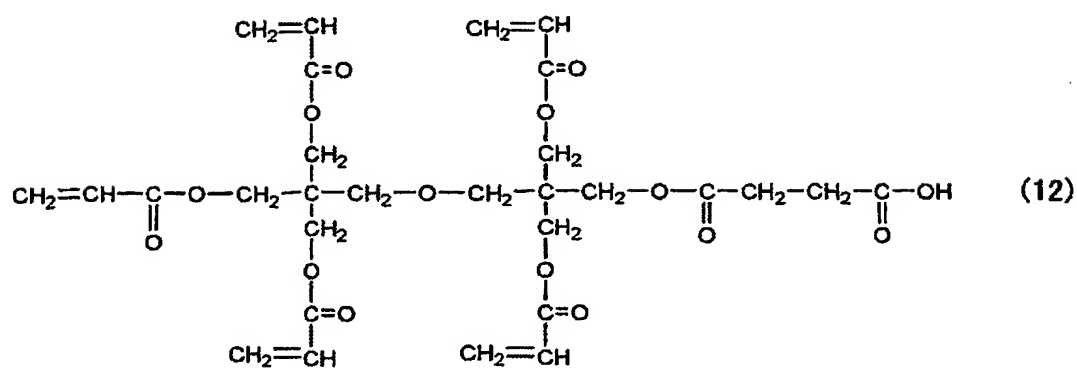
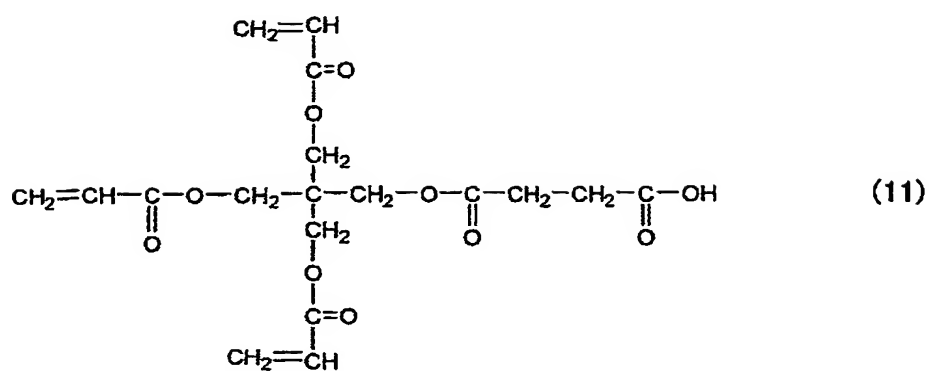
## 【0106】

(式(9)中、 $n$ は0~14であり、 $m$ は1~8である。式(10)中、 $W$ は式(9)と同様の $R$ 又は $X$ であり、6個の $W$ のうち、3個以上の $W$ が $R$ である。 $p$ は0~14であり、 $q$ は1~8である。一分子内に複数存在する $R$ 、 $X$ 、 $T$ 、 $G$ は、各々同一であっても、異なっても良い。)

式(9)、(10)で表される酸性多官能光硬化性化合物(c)として、具体的には、下記式(11)~(16)で表されるものが挙げられ、中でも式(11)及び式(12)が好ましい。

## 【0107】

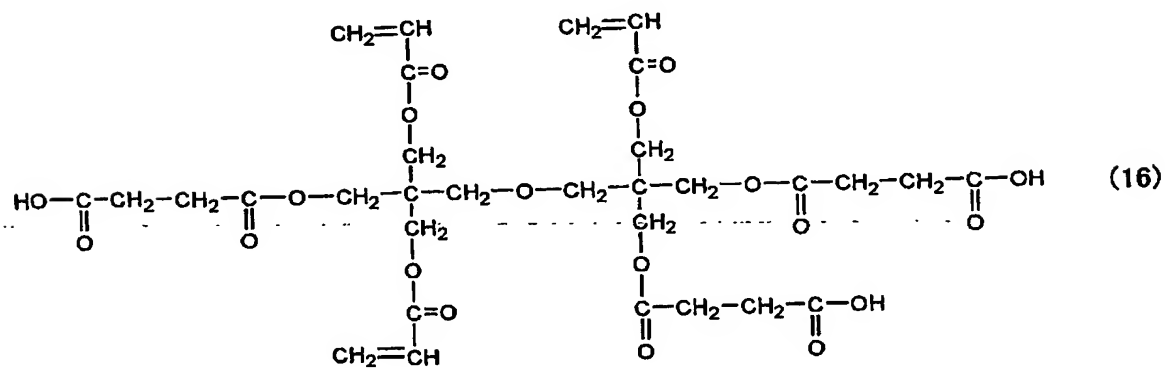
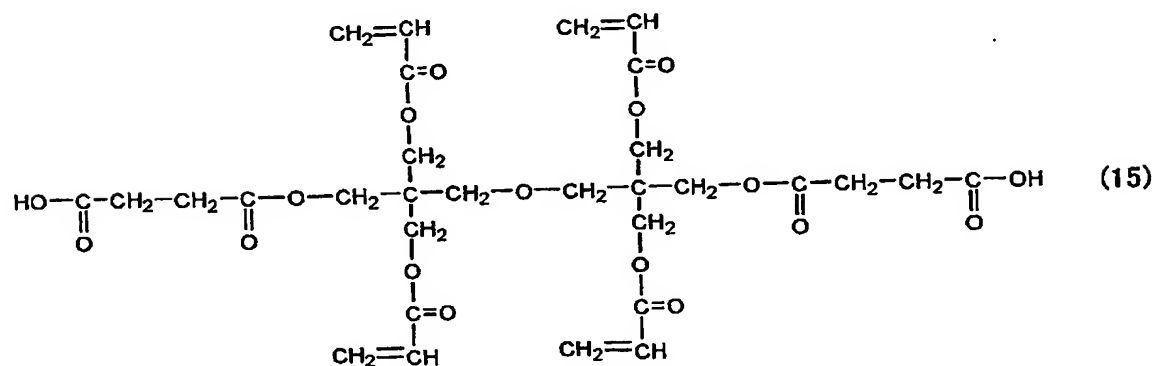
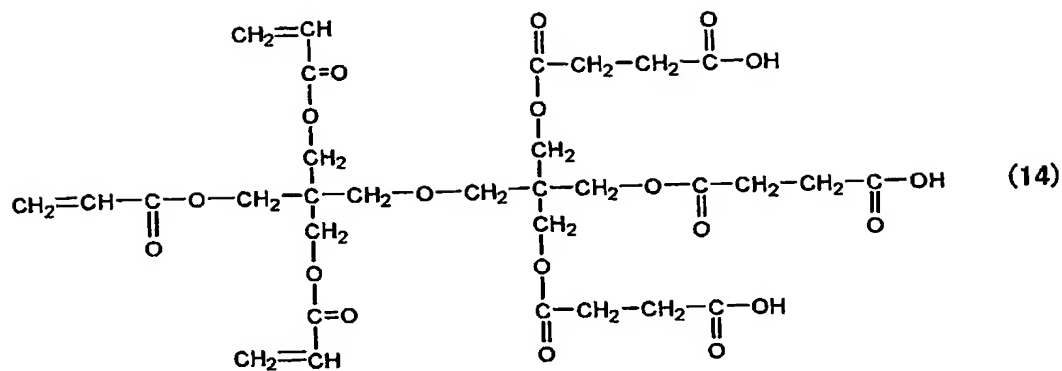
【化 14】



【0108】



## 【化15】



## 【0109】

式(9)、(10)で表される酸性多官能光硬化性化合物(c)の市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382が挙げられる。

## 【0110】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、酸性多官能光硬化性化合物（c）を固形分比で、3～30重量%、更に10～30重量%含有することが好ましい。上記範囲内の含有量であれば、塗布適性を悪化することなく、樹脂組成物の硬化時の架橋密度を向上させると共に、アルカリ現像性を向上させることができる。

## 【0111】

（光硬化性化合物（d））

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（d）を含有する（以下、「多官能光硬化性化合物（d）」という）ことができる。

## 【0112】

上記酸性多官能光硬化性化合物（c）は、架橋密度とアルカリ可溶性の両方を増大させるのに対し、多官能光硬化性化合物（d）は架橋密度のみ増大させるので、これらを組み合わせることにより、架橋密度とアルカリ可溶性を調節することができる。

## 【0113】

本発明において多官能光硬化性化合物（d）は、光硬化性官能基を一分子中に2つ以上、好ましくは3つ以上有し、分子サイズが比較的小さい化合物である。当該化合物（d）のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常3000未満である。多官能光硬化性化合物（d）の光硬化性官能基は、共重合体（a）の光硬化性官能基と同様でよい。

## 【0114】

光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を一分子中に2つ以上有する化合物としては、多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーが好ましく用いられ、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサングリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グ

リセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリントトラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを例示することができる。これらの成分は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0115】

多官能光硬化性化合物（d）を含有する場合に、その含有量は、硬化性樹脂組成物中に固形分比で通常は27重量%以下、好ましくは20重量%以下とする。酸性多官能光硬化性化合物（c）と多官能光硬化性化合物（d）の含有割合の関係は、塗膜の硬化性及び製版性の調整のし易さから、固形分で、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の和に対する前記酸性多官能光硬化性化合物（c）の重量比（ $(c) / \{(c) + (d)\}$ ）が0.1～1の範囲に入ることが好ましい。

#### 【0116】

また、前記共重合体（a）と、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の含有割合の関係は、固形分で、前記共重合体（a）と、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の和の重量比（ $(a) / \{(c) + (d)\}$ ）が1.5以下、更に1以下であることが好ましい。重量比（ $(a) / \{(c) + (d)\}$ ）を1.5以下とすることにより、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となるというメリットがある。

#### 【0117】

また、本発明の硬化性樹脂組成物には、反応希釈剤としてメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能性モノマーを添加してもよい。

## 【0118】

本発明の硬化性樹脂組成物には、上記光重合開始剤（b）以外の光重合開始剤を含有しても良い。

## 【0119】

上記光重合開始剤（b）以外の光重合開始剤としては、例えば紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュア184、イルガキュア651、ダロキュアー1173（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、アデカ1717（旭電化工業株式会社製）などのケトン系及びビイミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤を1種のみ又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

## 【0120】

なお、硬化性樹脂組成物を調製するにあたって、上記光重合開始剤（b）以外の光重合開始剤も、前記共重合体（a）に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に硬化性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

## 【0121】

光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチリル系化合物或いはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジエチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジエチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）-3, 3-3H-インドール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-3, 3-3H-

インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

### 【0122】

また、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4,6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ(c)クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,3,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル(1)ベンゾピラノ-(9,9a,1-gh)-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,3,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ(1)ベンゾピラノ-(9,9a,1-gh)-キノリジン-10-オンなどが挙げられる。

### 【0123】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物の中には、耐熱性、密着性、耐薬品性(特に耐アルカリ性)の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物(エポキシ樹脂)を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010(ジャパネポキシレジン製)など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807(ジャパネポキシレジン製)など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202(日本化薬製)、エピコート154(ジャパネポキシレジン製)など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027(日本化薬製)、エピコート180S(ジャパネポキシレジン製)などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

## 【0124】

これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールFのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重合体等も有効である。

## 【0125】

このようなエポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0～60重量%、好ましくは5～40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満では、保護膜に十分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が60重量%を超えると、エポキシ樹脂量が多くなりすぎ、硬化性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量3重量%程度で十分な効果が発現する。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

## 【0126】

上述の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて前記の成分以外にも、界面活性剤、シランカップリング剤等の各種の添加剤を配合することができる。

## 【0127】

本発明の硬化性樹脂組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して、重合体（a）、光重合開始剤（b）、酸性多官能光硬化性化合物（c）等に対する溶解性が良好で、且つ、スピンコーティング性が良好となるように沸点が比較的高い溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メト

キシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、MBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $-\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ ）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ）又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を5～50重量%に調製する。

#### 【0128】

本発明の硬化性樹脂組成物を製造するには、前記共重合体（a）、光重合開始剤（b）、酸性多官能光硬化性化合物（c）、及び、その他の成分を適切な溶剤に投入し、ペイントシェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、ボールミ

ル、アトライターミル、2本ロールミル、3本ロールミルなどの一般的な方法で溶解、分散させればよい。なお、メインポリマーである硬化性樹脂としては、合成反応後に有効成分である共重合体(a)を単離精製したものを用いるほか、合成反応により得られた反応液、その乾燥物などをそのまま用いてもよい。

#### 【0129】

このようにして得られる硬化性樹脂組成物を何らかの支持体に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜に紫外線、電離放射線等の活性化エネルギー線を照射すると、共重合体(a)の光硬化性官能基、酸性多官能光硬化性化合物(c)、及び必要に応じて多官能光硬化性化合物(d)が光重合反応を起こすと共に、共重合体(a)の分子間に架橋結合を形成し、硬化する。硬化した塗膜は、水酸化ナトリウム等のアルカリ現像液により現像することができる。

#### 【0130】

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤(b)の配合割合が高くても、酸性多官能光硬化性化合物(c)を配合することにより架橋密度とアルカリ可溶性を高くでき、しかも、酸性多官能光硬化性化合物(c)は多量に配合しても粘度が過度に高くない。従って、硬化性樹脂組成物を支持体上に均一に塗布することができ、露光時には感度が高く、少ない露光量で速やかに硬化し、硬化後の塗膜に硬度、強度、密着性、弾性変形率等の諸点で優れた物性を有し、現像速度、現像後の形状、残渣等のアルカリ現像性にも優れている。

#### 【0131】

本発明においては、次のような方法によって、硬化性樹脂組成物の露光感度を評価することができる。まず、基板上に硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて塗膜を形成する。ここで、基板としては、透明ガラス基板のように露光、現像等の一連のパターン形成工程に支障を来たさないものであれば、特に問題なく使用できる。塗膜の厚さも特に制限はないが、通常は、1~10 $\mu$ m程度の厚さとする。この塗膜を、適切な条件で、例えば70~150℃で、1~10分間、プリベークする。プリベーク後、既知の照射強度で塗膜を露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「現像前膜厚」とする。

#### 【0132】



次に、プリベークした塗膜を適切な現像剤に接触させて未露光部を溶解、除去し、残った露光部を必要に応じて洗浄することによって、塗膜を現像する。ここで、現像剤の組成及び現像の条件は、試験される硬化性樹脂組成物に合わせて適切に選択する。現像剤としては、硬化性樹脂組成物の露光部（硬化した部分）はほとんど溶解せず、未露光部を完全に溶解できるものが好ましいことは言うまでもない。そして、現像された塗膜を、適切な条件で、例えば180～280℃で、20～80分間、ポストベークする。ポストベーク後、塗膜の厚さを測定し、「最終硬化後膜厚」とする。

#### 【0133】

このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算する。

#### 【0134】

$$\text{残膜率 (\%)} = (\text{最終硬化後膜厚 } (\mu\text{m}) \div \text{現像前膜厚 } (\mu\text{m})) \times 100$$

一方、同じ硬化性樹脂組成物を前記と同様にして基板上に塗布、乾燥し、プリベークし、リファレンス用の塗膜を形成する。このリファレンス用塗膜を、当該塗膜が完全に硬化する照射強度で露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「完全露光膜厚」とする。次に、完全露光した塗膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法でポストベークした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、「現像工程無しの最終膜厚」とする。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算する。

#### 【0135】

$$\text{リファレンス残膜率 (\%)} = (\text{現像工程無しの最終膜厚 } (\mu\text{m}) \div \text{完全露光膜厚 } (\mu\text{m})) \times 100$$

このようにして残膜率とリファレンス残膜率を算出し、残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、硬化性樹脂組成物の最低露光量と決定する。この最低露光量が小さいほど感度が高いと評価できる。

#### 【0136】

本発明によれば、現像性が良好でありながらこのようにして決定される最低露光量が  $100\text{ mJ/cm}^2$  以下、好ましくは  $80\text{ mJ/cm}^2$  以下、さらに好ましくは  $50\text{ mJ/cm}^2$  以下であるような非常に高感度の硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

#### 【0137】

本発明の硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネル用基板のセルギャップを維持するための凸状スペーサーを形成するのに特に適しているが、その他にも、TFTアレイ基板の平坦化膜、或いは、半導体デバイス用層間絶縁膜などの広範な分野でネガ型永久膜の形成材料として好適に用いることができる。

#### 【0138】

本発明に係る液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、前記本発明に係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

#### 【0139】

また、本発明に係る液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板及び前記液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基板であることを特徴とする。

#### 【0140】

図3は、本発明に係る液晶パネル用基板に属するカラーフィルターの一例（カラーフィルター103）を示す平面図であり、図4は、同じカラーフィルター103のA-A線における縦断面図である。

#### 【0141】

このカラーフィルター103は、透明基板5に所定のパターンで形成されたブラックマトリックス6と、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層7（7R、7G、7B）と、当該着色層を覆うように形成された保護

膜 8 を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極 9 が形成される場合もある。カラーフィルター 103 の最内面、この場合には透明電極上には、配向膜 10 が形成される。

#### 【0142】

柱状スペーサー 12 は凸状スペーサーの一形状であり、ブラックマトリックス層 6 が形成された領域（非表示領域）に合わせて、透明電極 9 上の所定の複数箇所（図 3 では 5 箇所）に形成されている。柱状スペーサー 12 は、透明電極 9 上若しくは着色層 7 上若しくは保護膜 8 上に形成される。カラーフィルター 101 においては、保護膜 8 上に透明電極 9 を介して柱状スペーサーが海島状に形成されているが、保護膜 8 と柱状スペーサー 12 を一体的に形成し、その上を覆うように透明電極の層を形成しても良い。また、カラーフィルターがブラックマトリックス層を備えていない場合には、着色層を形成していない領域に柱状スペーサーを形成することができる。

#### 【0143】

カラーフィルター 101 の透明基板 5 としては、石英ガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、合成石英板等の可撓性のない透明なりジッド材、或いは、透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明なフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコーニング社製 1737 ガラスは、熱膨張率の小さい素材であり寸法安定性及び高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式によるカラー液晶表示装置用のカラーフィルターに適している。

#### 【0144】

ブラックマトリックス層 6 は、表示画像のコントラストを向上させるために、着色層 7R, 7G, 7B の間及び着色層形成領域の外側を取り囲むように設けられる。ブラックマトリックス層 6 を形成する方法としては、感光性レジストを用いる方法と、遮光性粒子を含有する硬化性樹脂組成物を用いる方法がある。

#### 【0145】

感光性レジストを用いる方法においては、先ず、透明基板 5 上に遮光層として、クロム等の金属薄膜をスパッタリング法又は真空蒸着法等の気相成長法により

形成するか、又は、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂にカーボンブラック等の遮光性粒子を含有する樹脂組成物からなる樹脂層をスピンコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の塗布法により形成する。このような金属薄膜又は遮光性樹脂からなる遮光層の上に、公知のポジ型又はネガ型の感光性レジストを塗布して感光性レジスト層を形成し、ブラックマトリックス用のフォトマスクを介して露光、現像する。そして、現像により露出した部分の遮光層をエッチングし、残存する感光性レジストを除去することによって、ブラックマトリックス層 6 を形成することができる。

#### 【0146】

また、遮光性粒子を含有する硬化性樹脂組成物を用いる方法においては、先ず、透明基板 5 上に、カーボンブラックや金属酸化物等の遮光性粒子を含有させた硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて感光性塗膜を形成し、当該塗膜をブラックマトリックス用のフォトマスクを介して露光、現像し、必要に応じて加熱処理を施すことによって、ブラックマトリックス層 6 を形成することができる。

#### 【0147】

ブラックマトリックス層の厚さは、金属薄膜の場合は  $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$  程度とし、遮光性樹脂層の場合は、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$  程度とする。

#### 【0148】

着色層 7 は、赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4 画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、表示領域を形成する。着色層は、顔料分散法、染色法、印刷法、電着法等の公知の方法により形成することができるが、その中でも、顔料等の着色剤を含有した硬化性樹脂組成物を用いる顔料分散法により形成するのが好ましい。

#### 【0149】

顔料分散法による場合には、先ず、硬化性樹脂組成物に顔料等の着色剤を分散させて、赤色用、緑色用、及び、青色用の光硬化性着色樹脂組成物を夫々調製する。次に、透明基板 5 上に、ブラックマトリックス層 6 を覆うように、ある色、例えば光硬化性赤色樹脂組成物をスピンコート等の公知の方法で塗布して光硬化

性赤色樹脂層を形成し、赤色パターン用フォトマスクを介して露光を行い、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより赤色着色層 7R を形成する。その後、緑色用、及び、青色用の光硬化性着色樹脂組成物を順次用いて同様にして各色をパターンニングして、緑色着色層 7G 及び青色着色層 7B を形成する。

#### 【0150】

着色層の厚さは、通常  $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$  程度とする。また、赤色着色層 7R が最も薄く、緑色着色層 7G、青色着色層 7B の順に厚くなるというように各色の着色層の厚さを変えて、各色ごとに最適な液晶層厚みに設定してもよい。

#### 【0151】

保護膜 8 は、カラーフィルターの表面を平坦化すると共に、着色層 7 に含有される成分が液晶層に溶出するのを防止するために設けられる。保護膜 8 は、公知のネガ型の光硬化性透明樹脂組成物又は熱硬化性透明樹脂組成物を、スピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により、ブラックマトリックス層 6 及び着色層 7 を覆うように塗布し、光又は熱によって硬化させることによって形成できる。保護膜を形成するための光硬化性透明樹脂組成物としては、前記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いることが好ましい。本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いる場合には、平坦性が良好な保護膜を形成することができる。

#### 【0152】

保護膜の厚さは、樹脂組成物の光透過率、カラーフィルターの表面状態等を考慮して設定し、例えば、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$  程度とする。スピンコーターを使用する場合、回転数は  $500 \sim 1500$  回転/分の範囲内で設定する。

#### 【0153】

保護膜上の透明電極膜 9 は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO) 等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD 法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは  $20 \sim 500 \text{ nm}$  程度、好ましくは  $100 \sim 300 \text{ nm}$  程度とすることができる。

## 【0154】

凸状スペーサーは、カラーフィルター103をTFTアレイ基板等の液晶駆動側基板と貼り合わせた時にセルギャップを維持するために、基板上の非表示領域に複数設けられる。凸状スペーサーの形状及び寸法は、基板上の非表示領域に選択的に設けることができ、所定のセルギャップを基板全体に渡って維持することが可能であれば特に限定されない。凸状スペーサーとして図示したような柱状スペーサー12を形成する場合には、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の範囲で一定の高さを持つものであり、突出高さ（パターンの厚み）は液晶層に要求される厚み等から適宜設定することができる。また、柱状スペーサー12の太さは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の範囲で適宜設定することができる。また、柱状スペーサー12の形成密度（密集度）は、液晶層の厚みムラ、開口率、柱状スペーサーの形状、材質等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、赤色、緑色及び青色の各画素の1組に1個の割合で必要十分なスペーサー機能を発現する。このような柱状スペーサーの形状は柱状であればよく、例えば、円柱状、角柱状、截頭錐体形状等であっても良い。

## 【0155】

凸状スペーサーは、本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて形成することができる。すなわち、先ず、本発明に係る硬化性樹脂組成物の塗工液をスピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により透明基板上に直接、又は、透明電極等の他の層を介して塗布し、乾燥して、光硬化性樹脂層を形成する。スピコーターの回転数は、保護膜を形成する場合と同様に $500 \sim 1500$ 回転/分の範囲内で設定すればよい。次に、この樹脂層を凸状スペーサー用フォトマスクを介して露光し、アルカリ液のような現像液により現像して所定の凸状パターンを形成し、この凸状パターンを必要に応じてクリーンオープン等で加熱処理（ポストバーク）することによって凸状スペーサーが形成される。

## 【0156】

凸状スペーサーは、カラーフィルター上に直接又は他の層を介して間接的に設けることができる。例えば、カラーフィルター上にITO等の透明電極又は保護膜を形成し、その上に凸状スペーサーを形成しても良いし、カラーフィルター上

に保護膜と透明電極をこの順に形成し、さらに透明電極上に凸状スペーサーを形成しても良い。

#### 【0157】

本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いる場合には、パターンエッジ形状が良好で、且つ、凸状スペーサーの上面面積（ $S_2$ ）と下面面積（ $S_1$ ）との比（ $S_2/S_1$ ）が1以下で且つ0.4以上の良好な順テーパ形状の凸状スペーサーを形成することができる。

#### 【0158】

配向膜10は、カラーフィルターの内面側に、着色層7を備える表示部及びブラックマトリックス層6や柱状スペーサー12を備える非表示部を覆うように設けられる。配向膜は、ポリイミド樹脂等の樹脂を含有する塗工液をスピンコート等の公知の方法で塗布し、乾燥し、必要に応じて熱や光により硬化させた後、ラビングすることによって形成できる。

#### 【0159】

このようにして得られたカラーフィルター103（表示側基板）と、TFTアレイ基板（液晶駆動側基板）を対向させ、両基板の内面側周縁部をシール剤により接合すると、両基板は所定距離のセルギャップを保持した状態で貼り合わされる。そして、基板間の間隙部に液晶を満たして密封することにより、本発明に係る液晶パネルに属する、アクティブマトリックス方式のカラー液晶表示装置が得られる。

#### 【0160】

カラーフィルター103に代表される液晶パネル用基板を相手側基板と貼り合わせるには、室温セル圧着法を適用するのが好ましい。液晶パネルの従来のセル組立工程では、先ず、エポキシ硬化剤等の熱硬化剤を用い、スペーサービーズを散布したアレイ基板上にカラーフィルター基板を、或いは、スペーサービーズを散布したカラーフィルター基板上にアレイ基板を高温下で圧着し、その後、真空下で基板間に液晶を注入、封止する方法により行うのが一般的であった。しかし、このような方法ではパネルの組立工程が多いために製造速度や歩留まりの低下が起き易い。また、中型乃至小型液晶パネルの場合には画素数が少ないため、駆動

容量も小さく、従って駆動ドライバーをパネルの三辺に実装するだけで足り、残る一辺から液晶を注入することができるのに対して、高精細の大型液晶パネルの場合には画素数が多くなり、大きな駆動容量が必要となる。そのため、パネルの四辺にドライバー実装エリアが必要となり、液晶の注入時にドライバー実装エリアが液晶に触れたりすると、液晶の汚染による信頼性の低下を招き易い。

#### 【0161】

ODF (One Drop Fill) 法は、基板上に液晶を滴下した後、対向する基板を所定のセルギャップを空けた状態で一度に貼合わせる方法であり、従来はスペーサービーズによるセルギャップの不均一、シール材の接着強度不足、液晶汚染等の問題が障害となっていたために工業的応用を図ることが困難であったが、近年、凸状スペーサーの開発やその信頼性の向上、接着性の良好な光硬化型シール材の開発などの状況を踏まえ、工業的な製造への応用が期待されるようになってきた。本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて形成された凸状スペーサーは、精度が良く、良好なテーパー形状を有し、高いセルギャップ精度を持つため、このようなODF法で常温セル圧着を行なう場合にも好適に用いることができる。

#### 【0162】

また、完成した液晶パネルは、高いセルギャップ精度を持つため表示ムラを阻止できる。従って、本発明に係る液晶パネルは、表示ムラを生じにくく、画像品質に優れている。

#### 【0163】

以上、カラーフィルターを例にとりて本発明の液晶パネル用基板を説明したが、本発明はモノクロのカラーフィルターのような、カラーフィルター以外の表示側基板に適用することができるし、TFTアレイ基板や単純マトリックス方式の駆動基板のように液晶駆動側基板に適用することもできる。TFTアレイ基板等の液晶駆動側基板に適用する場合には、液晶駆動側基板上のスペーサーは、組み合わせる表示側基板のブラックマトリックス層と重なり合う領域（非表示領域）に設けられる。

#### 【0164】

#### 【実施例】



## (製造例 1) 重合体 1 の合成

重合槽中にベンジルメタクリレート 15.6 重量部、スチレン 37.0 重量部、アクリル酸 30.5 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 16.9 重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) を 220 重量部、仕込み、攪拌し溶解させた後、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) を 0.8 重量部、添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、85℃ で 2 時間攪拌し、さらに 100℃ で 1 時間反応させた。さらに得られた溶液に 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 16.9 重量部、トリエチルアミン 0.5 重量部、及び、ハイドロキノン 0.1 重量部、添加し、100℃ で 5 時間攪拌し、目的とする重合体 1 (固形分 35.0%) を得た。

## 【0165】

(実施例 1～2、比較例 1～3)

実施例 1、比較例 1 は、保護層用樹脂組成物として、実施例 2、及び比較例 2、3 は、柱状スパーサー用樹脂組成物として、第 1 表に示す割合で、ポリマー、モノマー、添加剤、開始剤、及び溶剤を混合して調製した。

## 【0166】

【表 1】

第 1 表

	化合物又は商品名	実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
重合体	製造例 1 の重合体 1 (固形分 35%)	25.7	38.6	25.7	51.4	59.1
光硬化性化合物	S R 399 E *1	0	0	15	22.5	22.5
酸性多官能 光硬化性化合物	T O 1382 *2	15	22.5	0	0	0
エポキシ樹脂	エピコート 180 S 70 *3	3	0	3	0	0
重合開始剤	イルガキュア 907 *4	1.5	0	1.5	0	0
	2, 2'-ビス (o-クロロフェニル)-4, 5, 4'-テ トラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール *5	1.5	0	1.5	0	0
	イルガキュア 369 *6	0	9	0	4.5	1.8
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート	53.3	29.9	53.3	21.6	16.6
合 計 (wt%)		100	100	100	100	100

\*1 日本化薬

\*2 東亜合成

\*3 ジャパンエポキシレジン

\*4 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ

\*5 黒金化成

\*6 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ

## 【0167】

## &lt;評価&gt;

## (製版性の評価)

実施例1、2及び比較例1～3で得られた樹脂組成物について、10cm画のガラス基板上に、スピncer (MIKASA製、形式1H-DX2)により1.5  $\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。この塗膜をホットプレート上で100℃、3分間プリベークした。所定の形状、大きさ、及び間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを配置してプロキシミティアライナーにより紫外線を100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ で照射した基板を0.05重量% KOH水溶液を用いてスプレー現像した時に、現像に要する時間、残渣、端面残り、及び密着性を評価した。ここで、端面残りとは、スピncerした際に厚くなった外周部の溶け残りの有無をいい、樹脂組成物の現像性が良好か否かを判断することができる。

## 【0168】

## (感度の評価)

10cm画のガラス基板上に、実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物をスピncer (MIKASA製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚2  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、塗膜から100  $\mu\text{m}$ の距離にフォトマスクを配置して2.0 kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー (大日本スクリーン製、形式MA 1200)によって、同一塗膜を4等分した各領域のそれぞれに、25、35、50、100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の強度 (405 nm照度換算)で紫外線を照射した。

## 【0169】

紫外線の照射後、これら4つの各領域から、寸法が約1mm×3mmの矩形状に塗膜を削り取ってガラス基板を部分的に露出させ、触針式表面粗度測定装置 (日本アネルバ (株) 製、Dektak 1600)により各照射領域の膜厚を測定し、現像前膜厚とした。

## 【0170】

次いで、塗膜の露光部に0.05 wt %の水酸化カリウム水溶液をスピncer

機 (Applied Process Technology, INK、MODEL: 915) にて 60 秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で 60 秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオープン (忍足研究所 (株) 製、SCOV-250 Hy-So) により、200℃で 30 分間加熱した。そして、得られた膜の各領域の膜厚を、前述したのと同じ方法で測定し、最終硬化後膜厚とした。

#### 【0171】

このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算した。

#### 【0172】

残膜率 (%) = (最終硬化後膜厚 ( $\mu\text{m}$ )  $\div$  現像前膜厚 ( $\mu\text{m}$ ))  $\times 100$   
一方、リファレンス残膜率を、次のようにして決定した。まず、塗膜の全面に  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  の強度で露光したこと以外はサンプルと同じ方法で、硬化性樹脂組成物の完全露光膜厚を測定した。次に、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  露光した塗膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法で加熱だけした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、現像工程無しの最終膜厚とした。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算した。

#### 【0173】

リファレンス残膜率 (%) = (現像工程無しの最終膜厚 ( $\mu\text{m}$ )  $\div$  完全露光膜厚 ( $\mu\text{m}$ ))  $\times 100$

このようにして算出された残膜率が誤差範囲 1% としでリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、硬化性樹脂組成物の最低露光量と決定した。

#### 【0174】

実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 3 について、製版性を評価し、更に実施例 2 及び比較例 3 について、感度を評価した。評価結果を第 2 表に示す。

#### 【0175】

【表 2】

第 2 表		実施例 1	実施例 2	
製版性	現像時間	25s	35s	
	残渣	○	○	
	端面残り	○	○	
	密着性	○	○	
感度(最低露光量)		—	40mJ/cm <sup>2</sup>	
		比較例 1	比較例 2	比較例 3
製版性	現像時間	40s	60s	50s
	残渣	△	△	△
	端面残り	△	×	×
	密着性	○	○	○
感度(最低露光量)		—	—	100mJ/cm <sup>2</sup>

— : 評価を行わず

## 【0176】

本発明に係る実施例 1 の製版性は優れていたのに対し、実施例 1 の酸性多官能硬化性化合物 (c) の代わりに同量の光硬化性化合物 (d) のみを用いた比較例 1 は、本発明の実施例 1 に比べて製版性に劣るものであった。

## 【0177】

光重合開始剤 (b) を固形分で 12.8% 含有する実施例 2 についても良好な製版性が得られることが明らかになった。また、実施例 2 は、通常用いられる程度の光重合開始剤量である比較例 3 に比べて、感度が向上することが明らかになった。

## 【0178】

酸性官能基を有する共重合体 (a) を増量しても、酸性多官能硬化性化合物 (c) を用いずに光硬化性化合物 (d) のみを用いた比較例 2 は、本発明の実施例に比べて製版性に劣るものであった。

## 【0179】

(実施例 3 : 液晶パネル用基板の作製)

## (1) ブラックマトリックスの形成

厚み 1.1mm のガラス基板 (旭硝子 (株) 製 AL 材) 上に第 3 表に示すブラックマトリックス用樹脂組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約 1μm の遮光層を形成した。当該遮光層を、超高圧水銀ランプで遮光パターンに露光した後、0.05% 水酸化カリウム水溶液で現像し、その後

、基板を180℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

【0180】

【表3】

第3表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
黒顔料	TMブラック#9550	大日精化工業	14
分散剤	Disperbyk111	ビックケミー	1.2
重合体	VR60	昭和高分子	2.8
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	3.5
添加剤	L-20	総研化学	0.7
重合開始剤	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	1.6
その他の 重合開始剤	4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン		0.6
	2,4-ジエチルオキサント		0.2
溶剤	エチルメチルケトン/エチルアルコール		75.4
合 計 (wt%)			100

【0181】

(2) 着色層の形成

前記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、第4表に示す赤色パターン用樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布（塗布厚み1.5  $\mu$ m）し、その後、70℃のオーブン中で30分間乾燥した。

【0182】

次いで、赤色パターン用樹脂組成物の塗膜から100  $\mu$ mの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0 kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05 wt%水酸化カリウム水溶液（液温23℃）中に1分間浸漬してアルカリ現像し、赤色パターン用樹脂組成物の塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を180℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

【0183】

次に、第5表の緑色パターン用樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

## 【0184】

さらに、第6表の青色硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤（R）、緑（G）、青（B）の3色からなる着色層を形成した。

## 【0185】

【表4】

第4表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
赤顔料	C.I.ピグメントレッド177		4.8
黄顔料	C.I.ピグメントイエロー139		1.2
分散剤	アジスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例1の重合体1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
重合開始剤	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(オ-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	ブロピレングリコールモノメチルエーテル アセート		78
合計 (wt%)			100

## 【0186】

【表5】

第5表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
緑顔料	C.I.ピグメントグリーン36		4.2
黄顔料	C.I.ピグメントイエロー138		1.8
分散剤	アジスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例1の重合体1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
重合開始剤	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(オ-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	ブロピレングリコールモノメチルエーテル アセート		78
合計 (wt%)			100

## 【0187】

【表 6】

第 6 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
青顔料	C. I. ピグメントブルー-15:6		6
分散剤	アゾスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例 1 の重合体 1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
酸性多官能光硬化性化合物	TO1382	東亜合成	
重合開始剤	イルガキュア 907	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス (o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート		78
合 計 (wt%)			100

## 【0188】

## (3) 保護膜の形成

着色層を形成したガラス基板上に、実施例 1 の保護層用樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚  $2 \mu\text{m}$  の塗膜を形成した。

## 【0189】

保護層用樹脂組成物の塗膜から  $100 \mu\text{m}$  の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより  $2.0 \text{ kW}$  の超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を 10 秒間照射した。次いで、 $0.05 \text{ wt}\%$  水酸化カリウム水溶液 (液温  $23^\circ\text{C}$ ) 中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、保護層用樹脂組成物の塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を  $200^\circ\text{C}$  の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明の液晶パネル用基板に属するカラーフィルターを得た。

## 【0190】

## (4) スペーサーの形成

着色層を形成したガラス基板上に、実施例 2 で得られた柱状スペーサー用樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚  $5 \mu\text{m}$  の塗膜を形成した。

## 【0191】

柱状スペーサー用樹脂組成物の塗膜から  $100 \mu\text{m}$  の距離にフォトマスクを配

置してプロキシミティアライナにより 2.0 kW の超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域のみに紫外線を 10 秒間照射した。次いで、0.05 wt % 水酸化カリウム水溶液（液温 23℃）中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、柱状スペーサー用樹脂組成物の塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 200℃ の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のスペーサー付きカラーフィルターを得た。

#### 【0192】

##### （実施例 4：液晶パネルの作製）

実施例 3 で得られたカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度 200℃ でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DC マグネトロンスパッタリング法によって ITO をターゲットとして透明電極膜を形成した。その後、更に透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

#### 【0193】

次いで、前記カラーフィルターと、TFT を形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150℃ で 0.3 kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけて接合してセル組みし、TN 液晶を封入して、本発明の液晶パネルを作製した。

#### 【0194】

##### （比較例 4：液晶パネル用基板の作製）

実施例 3 において、実施例 1、2 の樹脂組成物を用いた代わりに比較例 1、2 の樹脂組成物を用いたほかは、実施例 3 と同様に液晶パネル用基板を作製した。

#### 【0195】

##### （比較例 5：液晶パネルの作製）

実施例 4 において、実施例 3 のカラーフィルターを用いた代わりに比較例 4 の液晶パネル用基板を用いたほかは、実施例 4 と同様に液晶パネルを作製した。

#### 【0196】

##### （テーパー形状の評価）

実施例 3 及び比較例 4 で得られたスペーサーの形状を SEM 写真から観察した。各スペーサーの側面を撮影した SEM 写真を、図 5、図 6 に示す。更に SEM



写真から上面面積 (S2) と下面面積 (S1) を算出し、そのテーパ形状 ( $S2/S1$ ) を評価した。その結果を、現像時間と併せて第7表に示す。

【0197】

【表7】

第7表

	現像時間 (s)	S2/S1
実施例3	35	0.89
比較例4	60	0.38

【0198】

実施例3は、現像性が良く、正確でパターンエッジ形状が良好な  $S2/S1$  が 0.89 の順テーパの凸状スペーサーであった。一方、実施例に用いた酸性多官能光硬化性化合物 (c) の代わりに、同量の通常用いられる多官能光硬化性化合物のみを用いた比較例4は、現像性が悪く、パターンエッジ形状に劣るもので、 $S2/S1$  が 0.38 の逆テーパ形状であった。

【0199】

(液晶パネル表示ムラ評価)

実施例4、比較例5で得られた液晶パネルを用いて、用いた硬化性樹脂組成物の違いによる表示むらの有無を観察した。

【0200】

実施例4は表示ムラがなく、画像品質に優れていた。それに対し、比較例5は表示ムラの点で実施例4に劣るものであった。

【0201】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明により提供される硬化性樹脂組成物は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体 (a) と、3級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (c) を配合してなるものである。

【0202】

上記共重合体 (a) は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性

官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するため、アルカリ可溶性（現像性）及び架橋密度を高める硬化性の両方の役割を有するが、共重合体（a）の分子内に導入できる酸性官能基と光硬化性官能基の量には限界がある。また、組成物中に共重合体（a）を増量しすぎると、組成物の粘度が上昇するという問題がある。

#### 【0203】

これに対し本発明においては、上記共重合体（a）に酸性多官能光硬化性化合物（c）を加えるので、感度を向上させるために3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）を増量しても、組成物中に酸性官能基と光硬化性官能基が多量に存在し、組成物中の粘度も過度に上昇しない。また、組成物中の酸性官能基が多量であるから、3級アミン構造によるアルカリ現像性に対する悪影響も組成物全体からみれば小さくなる。従って、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

#### 【0204】

従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成することができ、残渣が少ない上、パターン形成の所用時間を短縮化し、カラーフィルター製造ラインの製造速度を向上させることが可能である。

#### 【0205】

そして、本発明の硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板に用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するためのスペーサーを形成するためのコーティング材料として適している。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた現像性により平坦性の高い保護膜、及び正確で寸法安定性に優れた柱状スペーサーを形成することができる。

#### 【0206】

本発明において提供される液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜

及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、本発明に係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

#### 【0207】

本発明の液晶パネル用基板は、上記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて保護膜又はスペーサーを形成するので、平坦性の高い保護膜又は正確でパターンエッジ形状が良好な凸状スペーサーを有し、液晶パネルを組み立てたときに表示ムラを生じさせ難い。

#### 【0208】

また、本発明に係る液晶パネルは、カラーフィルター等の表示側基板及びTFTアレイ基板等の液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基板により構成されているので、セル圧着時及びその後の取り扱い時においてセルギャップを正確且つ均一に維持することができる。

#### 【0209】

従って、本発明に係る液晶パネルは、表示ムラを生じさせにくく、画像品質に優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

従来の液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

##### 【図2】

従来の液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

##### 【図3】

本発明に係る液晶パネル用基板の一例についての平面図である。

##### 【図4】

本発明に係る液晶パネル用基板の一例についての断面図である。


##### 【図5】

実施例3で得られたスペーサーの側面を撮影したSEM写真である。

##### 【図6】

比較例4で得られたスペーサーの側面を撮影したSEM写真である。

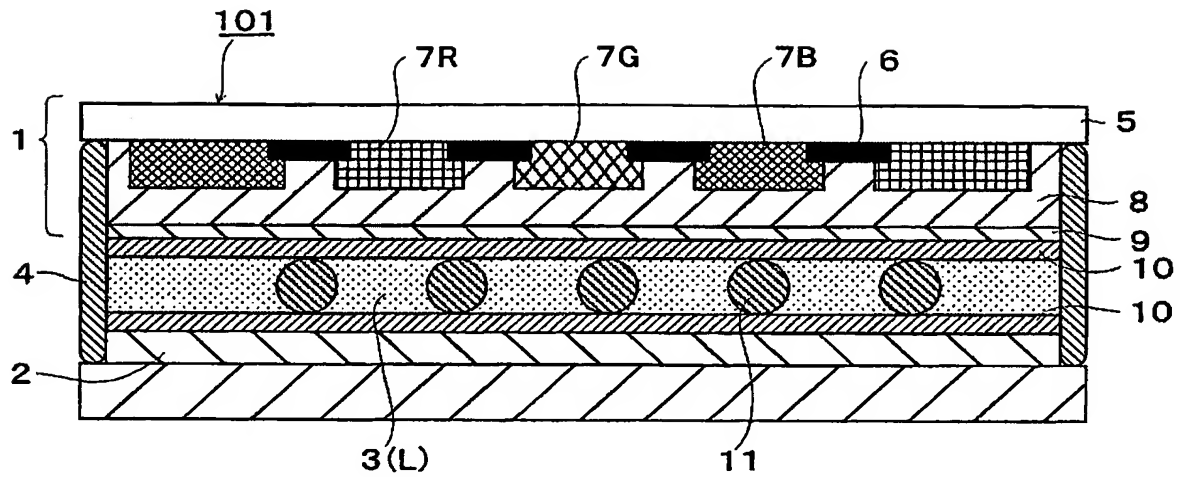
#### 【符号の説明】

- 
- 1…カラーフィルター
  - 1 0 3…カラーフィルター
  - 2…T F T アレイ基板
  - 3…間隙部
  - 4…シール材
  - 5…透明基板
  - 6…ブラックマトリックス層
  - 7 ( 7 R、7 G、7 B ) …着色層
  - 8…保護膜
  - 9…透明電極膜
  - 1 0…配向膜
  - 1 1…粒子状スペーサー
  - 1 2…柱状スペーサー

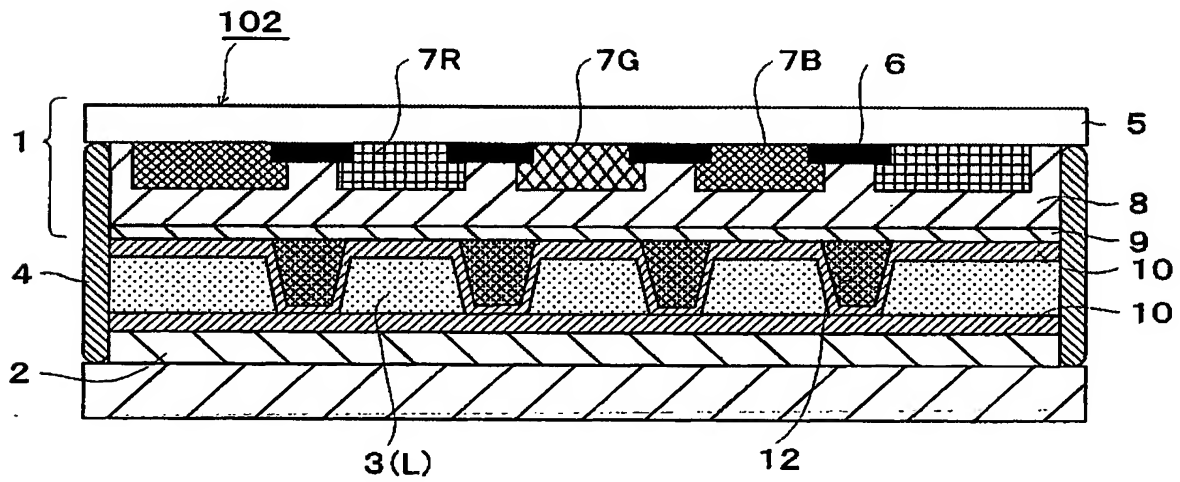
【書類名】

図面

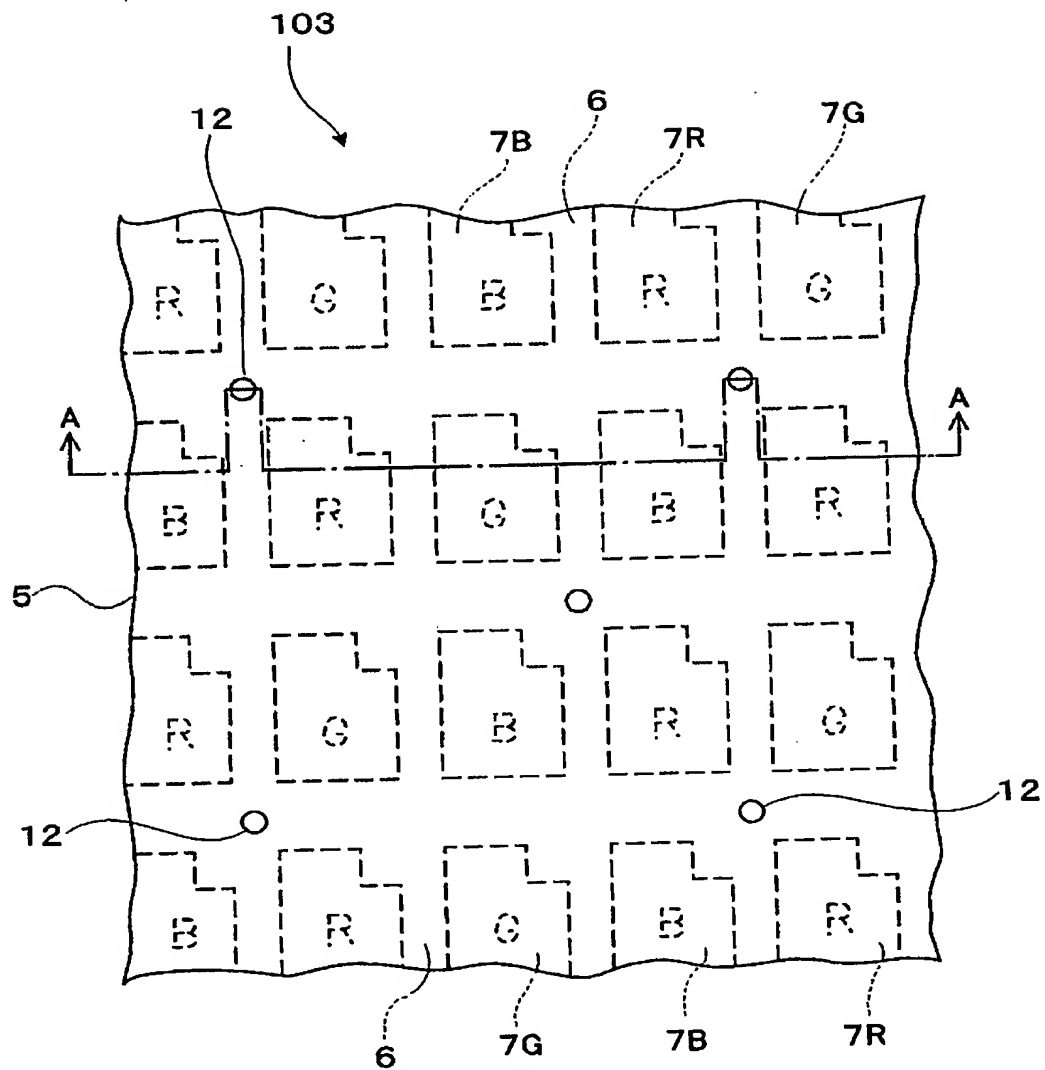
【図1】



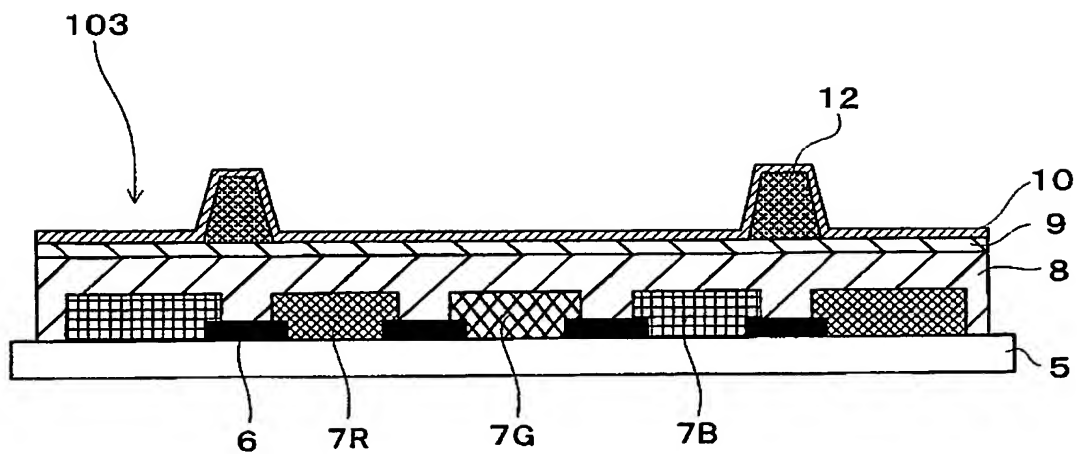
【図2】



【図3】

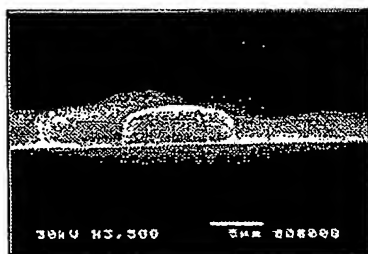


【図4】



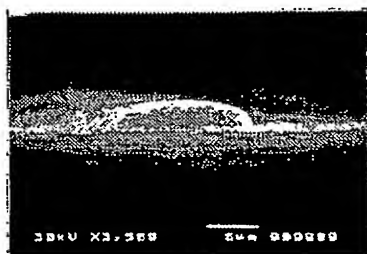
【図5】

SEM写真（実施例3）



【図 6】

SEM写真 (比較例 4)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成し得る硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ない液晶パネル用基板、及び、当該液晶パネル用基板を用いた表示品質に優れた液晶パネルを提供する。

【解決手段】 少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）を含有する、硬化性樹脂組成物である。液晶パネル用基板（カラーフィルター103）は、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよい液晶パネル用基板であって、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、上記硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものである。また、液晶パネルを構成する表示側及び液晶駆動側基板の少なくとも一方が上記液晶パネル用基板である。

【選択図】 図2

特願 2003-080977

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏名

大日本印刷株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**